

DOCKET NO.: 272235US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Susumu YAMANOBE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14642

INTERNATIONAL FILING DATE: November 18, 2003

FOR: COLORING MATTER ABSORBING NEAR-INFRARED LIGHT AND FILTER FOR  
CUTTING OFF NEAR-INFRARED LIGHT

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

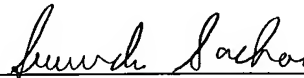
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-339110	22 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14642. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

18.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年11月22日

出 願 番 号  
Application Number:

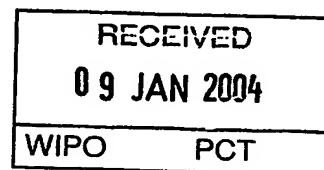
特願2002-339110

[ST. 10/C]:

[JP 2002-339110]

出 願 人  
Applicant(s):

日本カーリット株式会社

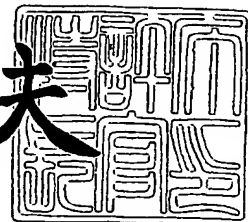


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PD02009  
【提出日】 平成14年11月22日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09K 3/00 105  
G02B 5/22

## 【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カーリット株式会社  
電子材料事業本部内

【氏名】 山野辺 進

## 【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カーリット株式会社  
電子材料事業本部内

【氏名】 田村 正明

## 【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カーリット株式会社  
電子材料事業本部内

【氏名】 山口 容史

## 【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カーリット株式会社  
電子材料事業本部内

【氏名】 山本 秀雄

## 【特許出願人】

【識別番号】 000228349

【氏名又は名称】 日本カーリット株式会社

【代表者】 松田 和行

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055206

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

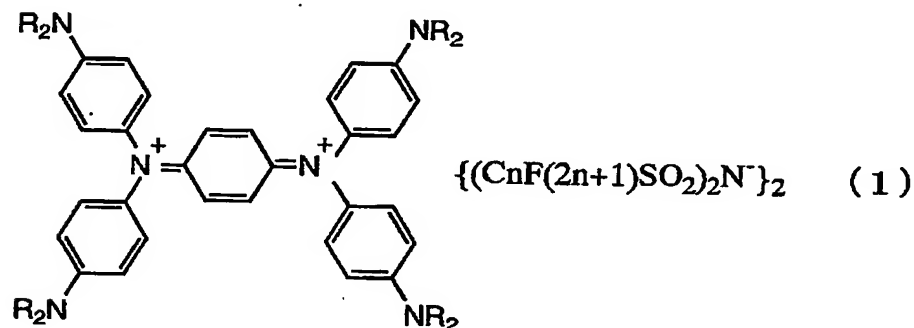
【書類名】 明細書

【発明の名称】 近赤外線吸収色素及び近赤外線遮断フィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表されるパーフルオロアルカンスルホニルイミドをアニオン成分とするジイモニウムの塩からなる近赤外線吸収色素。

【化 1】



(式中、Rはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基またはフェニル基からなる群より選ばれる置換基であり、同一であっても異なってもよい。nは1～8の整数を表す。)

【請求項 2】 アニオン成分であるパーフルオロアルカンスルホニルイミドがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドまたはビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドであることを特徴とする請求項 1 に記載のジイモニウム塩からなる近赤外線吸収色素。

【請求項 3】 アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基が、炭素数 1～8 の直鎖または側鎖を有する置換基であることを特徴とする請求項 1 に記載の近赤外線吸収色素。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の近赤外線吸収色素を含有させてなる近赤外線遮断フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、近赤外光領域に吸収を有するジイモニウム塩化合物からなる耐湿性

、耐熱性に優れた新規な近赤外線吸収色素及び該色素を含有させてなる近赤外線遮断フィルターに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、ディスプレイの大型化、薄型化の要求が高まる中、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」と略記する。）が一般に広く普及し始めている。

#### 【0003】

PDPからは近赤外線が放出され、近赤外線リモコンを使用した電子機器が誤動作を起こしてしまうことから、近赤外線吸収色素を用いたフィルターで近赤外線を遮断する必要がある。

#### 【0004】

また、光学レンズ、自動車用ガラス、建材用ガラス等の用途にも近赤外線遮断フィルターが広く利用されている。

#### 【0005】

これらの用途に用いられる、近赤外線遮断フィルターは、可視光領域を透過しつつ、効果的に近赤外光領域を吸収し、さらに、耐熱性、耐湿性の高い特性が求められる。

#### 【0006】

従来、ジイモニウム塩化合物を含有する各種近赤外線遮断フィルターが提案されている。（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0007】

該公報には、ジイモニウム塩系の近赤外線吸収色素が各種例示されているが、これらの中でも比較的耐熱性、耐湿性に優れた、例えばアニオン成分がビス（ヘキサフルオロアンチモン酸）であるN, N, N', N' -テトラキス {p - ジ（n - ブチル）アミノフェニル} - p - フェニレンジイモニウム塩が一般的に用いられている。

#### 【0008】

しかしながら、該色素は、耐熱性、耐湿性が不十分であり、使用中に色素が分解し、近赤外線吸収能力が低下し、また分解により生成したアミニウム塩が可視

光線領域に吸収を生じることから、可視光透過率が低下し、黄色に呈色して色調を損なってしまう、という問題点があった。

【0009】

さらに、上記色素はアニオン成分に重金属を含有しており、大量に使用した場合には環境を汚染する、という問題があった。

【0010】

【特許文献1】

特開平10-180922（第3-4頁）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、第一に耐熱性、耐湿性に優れ、長期にわたって近赤外線吸収能力が低下しない新規の近赤外線吸収色素を提供することであり、第二の目的は、耐熱性、耐湿性に優れた近赤外線遮断フィルターを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

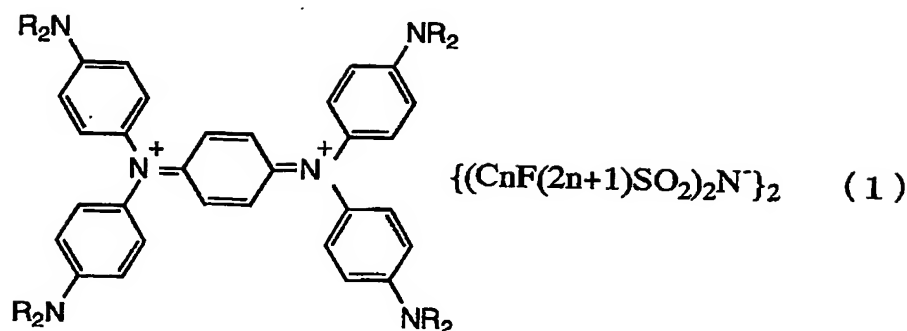
本発明者らは鋭意検討した結果、特定のアニオン成分を有するジイモニウム塩からなる近赤外吸収色素が耐熱性、耐湿性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち本発明は、一般式（1）で表されるパーフルオロアルカンスルホニルイミドをアニオン成分とするジイモニウムの塩からなる近赤外線吸収色素であり、該近赤外線吸収色素を含有してなる近赤外線遮断フィルターである。

【0014】

## 【化2】



## 【0015】

式中、Rはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基またはフェニル基からなる群より選ばれる置換基であり、同一であっても異なってもよい。nは1～8の整数を表す。

## 【0016】

以下、本発明の近赤外線吸収色素及び近赤外線遮断フィルターについて詳細に説明する。

## 【0017】

本発明の近赤外線吸収色素は、上記一般式(1)で表されるパーフルオロアルカンスルホニルイミドをアニオン成分とするジイモニウムの塩からなる。一般式(1)中、アニオン成分であるパーフルオロアルカンスルホニルイミドとしては、例えば、アニオン成分が同一のビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、アニオン成分が異なるペンタフルオロエタンスルホニルトリフルオロメタンスルホニルイミド、トリフルオロメタンスルホニルヘプタフルオロプロパンスルホニルイミド、ノナフルオロブタンスルホニルトリフルオロメタンスルホニルイミド等があげられ、これら中でも、アニオン成分が同一のビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドまたはビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドが好ましい。

## 【0018】

一般式(1)中、Rはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基またはフェニル基からなる群より選ばれる置換基



であり、同一であっても異なってもよい。またRは、炭素数1～8の直鎖または側鎖を有するアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基が好ましく、炭素数2～6の直鎖アルキル基が特に好ましい。一般式(1)中のRとしては、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソアミル基等があげられる。

#### 【0019】

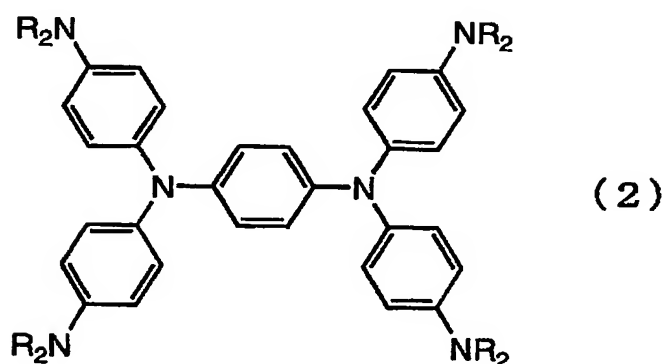
次に、本発明の近赤外線吸収色素の製造方法を示す。

#### 【0020】

パーフルオロアルカンスルホニルイミド酸銀と下記一般式(2)で表される化合物を、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド(以下、「DMF」と略記する。)、アセトニトリル等の有機溶媒中、温度30～150℃で反応させ、析出した銀を濾別した後、水、酢酸エチルまたはヘキサン等の溶媒を加えて、沈殿を濾過させて、本発明の近赤外線吸収色素を得る。

#### 【0021】

#### 【化3】



#### 【0022】

式中、Rはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基またはフェニル基からなる群より選ばれる置換基であり、同一であっても異なってもよい。

#### 【0023】

このようにして得られた上記色素を用いて、キャスト法や溶融押し出し法等の公知の方法により、本発明の近赤外線遮断フィルターを作製する。

**【0024】**

キャスト法は、本発明の近赤外線色素を、高分子樹脂及び溶剤を混合させた溶液中に、溶解または分散させた後、ポリエステルやポリカーボネート等の透明なフィルム、パネルまたはガラス基板上に該溶液を塗布、乾燥させてフィルム状に成膜させる方法である。

**【0025】**

上記樹脂としては、公知の透明な樹脂が用いられ、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート、ウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリイソシアナート、ポリアリレート、エポキシ系樹脂等があげられる。

**【0026】**

また、上記溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤またはこれらを混合させた溶媒を用いることができる。

**【0027】**

溶融押し出し法は、本発明の近赤外線吸収色素を高分子樹脂中に、溶融、混練させた後、押し出し成型によりパネル状に成型させるものである。

**【0028】**

上記樹脂としては、公知の透明な樹脂が用いられ、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート等があげられる。

**【0029】**

本発明の近赤外線吸収色素は、単独で用いるか、あるいは、波長850nm付近の近赤外線遮断性能を補うため、フタロシアニン類やジチオール系金属錯体等の公知色素を添加させるか、また、耐光性を向上させるためにベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収色素を添加させて用いてもよい。さらに、必要に応じて、可視光領域に吸収を持つ公知色素を添加させて、色調を調えてもよい。

**【0030】**

本発明の近赤外線遮断フィルターの近赤外線透過率は、本発明の近赤外線吸収色素の高分子樹脂に対する混合率を変えることで制御でき、該色素の高分子樹脂

に対する混合率は0.01～30%の範囲である。混合率が0.01%未満の場合、近赤外線遮断能力が不十分であり、30%以上の場合、可視光線透過率が低下し、不都合である。

#### 【0031】

本発明の近赤外線吸収色素は、耐熱性、耐湿性に優れ、長期間にわたって近赤外線吸収能力が低下せず、また重金属を含有しないので環境に対する問題がない。

#### 【0032】

本発明の近赤外線吸収色素を含有させた本発明の近赤外線遮断フィルターは、種々の用途に用いることができ、例えばPDP用近赤外線遮断フィルター、自動車ガラス用ないし建材ガラス用近赤外線遮断フィルター等があげられ、特にPDP用近赤外線遮断フィルターとして好適である。

#### 【0033】

本発明の近赤外線吸収色素は、従来の用途である、CD-R、DVD-R等の光記録媒体用の色素またはクエンチャーとしても用いることができる。

#### 【0034】

#### 【発明の実施の形態】

以下、発明の実施の形態を、実施例に基づき説明する。なお、本発明は、実施例により、なんら限定されない。実施例中、「部」は「質量部」を表す。

#### 【0035】

##### 実施例1

DMF 100部に、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸銀10部及びN, N, N', N'-テトラキス（p-ジブチルアミノフェニル）-p-フェニレンジアミン11.8部を加え、60℃で3時間反応させ、生成した銀を濾別した。

#### 【0036】

ついで、該濾液に水200部を添加させ、生成させた沈殿を濾過後、乾燥させて、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸N, N, N', N'-テトラキス（p-ジブチルアミノフェニル）-p-フェニレンジイモニウムの近赤外

線吸収色素 15.7 部を得た。該色素は最大吸収波長（以下、「 $\lambda_{max}$ 」と略記する。）が 1074 nm、モル吸光係数（以下、「 $\epsilon$ 」と略記する。）が 105000 であり、示差熱分析測定の結果から、融点が 191℃、分解点が 310℃であった。

#### 【0037】

ついで、アクリルラッカー系樹脂（総研化学(株)登録商標サーモラック LP-45M）6 部に、メチルエチルケトン 25 部及びトルエン 13 部を加えた溶液中に、該色素 2 部を溶解させた。この溶液を隙間寸法 200  $\mu\text{m}$  のバーコーターを使用して、市販のポリメタクリル樹脂フィルム（厚み 50  $\mu\text{m}$ ）上に塗布した。

#### 【0038】

ついで、温度 100℃で 3 分間乾燥させて、本発明の近赤外線遮断フィルターを得、該フィルターの光線透過率を測定した。測定結果を図 1 に示す。

#### 【0039】

該フィルターを、温度 80℃の雰囲気下で保存して耐熱性試験を行い、波長 1000 nm における初期の  $\epsilon$  値を 100% とし、所定時間経過後の  $\epsilon$  値の百分率を色素残存率として算出した。また、波長 480 nm における光線透過率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

#### 【0040】

また、温度 60℃、湿度 95% の雰囲気下に保存して耐湿熱性試験を行い、色素残存率及び光線透過率を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

#### 【0041】

##### 実施例 2

実施例 1 のビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸銀に代えてビス(ペンタフロロエタンスルホニル)イミド酸銀を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸 N, N, N', N' - テトラキス (p - ジブチルアミノフェニル) - p - フェニレンジイモニウムの近赤外線吸収色素を得た。該色素は  $\lambda_{max}$  が 1074 nm、 $\epsilon$  が 101000、融点が 185℃、分解点が 301℃であった。

#### 【0042】

以下、実施例 1 と同様にして近赤外線遮断フィルターを作製し、耐熱性試験及び耐湿熱性試験を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

### 【0043】

#### 比較例

実施例 1 において、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸銀に代えて 6 フッ化アンチモン酸銀を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビス(ヘキサフルオロアンチモン酸) N, N, N', N' -テトラキス {p-ジ(n-ブチル)アミノフェニル} -p-フェニレンジイモニウムの近赤外線吸収色素を得た。該色素は  $\lambda_{max}$  が 1074 nm、 $\epsilon$  が 101000、融点が 185℃、分解点が 301℃であった。

### 【0044】

以下、実施例 1 と同様にして近赤外線遮断フィルターを作製し、耐熱性試験及び耐湿熱性試験を行った。結果を、表 1、表 2 に示す。

### 【0045】

【表 1】

経過 時間	色素残存率(%)			480nm 透過率(%)		
	実施例 1	実施例 2	比較例	実施例 1	実施例 2	比較例
初 期	100	100	100	77.6	78.1	76.1
120h 後	96.5	95.8	89.7	77.2	77.5	75.6
240h 後	94.4	93.1	85.6	77.3	76.1	72.8
500h 後	92.7	91.8	81.2	76.7	75.8	71.4

### 【0046】

【表2】

経過 時間	色素残存率(%)			480nm 透過率(%)		
	実施例 1	実施例 2	比較例	実施例 1	実施例 2	比較例
初 期	100	100	100	76.7	76.1	76.7
120h 後	95.9	94.8	88.9	75.0	74.0	70.3
240h 後	94.4	92.9	84.8	74.5	72.9	68.4
500h 後	91.2	89.8	80.0	73.5	70.8	65.4

## 【0047】

表1に示すように、従来の近赤外線吸収色素（比較例）は、耐熱性、耐湿性が低く、時間の経過と共に分解し、波長1000nm付近の近赤外線領域の吸光度が低下し、さらには分解により生成したアミニウム塩化合物の吸収が、波長480nm付近の可視光線領域に生じてしまい、可視光透過率が低下し、黄色に呈色して色調を損なってしまった。これに比して、本発明の実施例1, 2の近赤外線吸収色素を含有させた近赤外線遮断フィルターは、耐熱性、耐湿性が高く、近赤外線領域の吸収低下が少なく、色素の分解による可視光領域の呈色も発生し難い。

## 【0048】

## 【発明の効果】

本発明の近赤外線吸収色素は、耐熱性、耐湿性に優れ、長期間にわたって近赤外線吸収能力が低下せず、また重金属を含有しないので環境に対する問題がない。

## 【0049】

本発明の近赤外線吸収色素を含有させた本発明の近赤外線遮断フィルターは、種々の用途に用いることができ、例えばPDP用近赤外線遮断フィルター、自動車ガラス用ないし建材ガラス用近赤外線遮断フィルター等があげられ、特にPDP用近赤外線遮断フィルターとして好適である。

## 【0050】

本発明の近赤外線吸収色素は、従来の用途である、CD-R、DVD-R等の

光記録媒体用の色素またはクエンチャーとしても用いることができる。

【図面の簡単な説明】

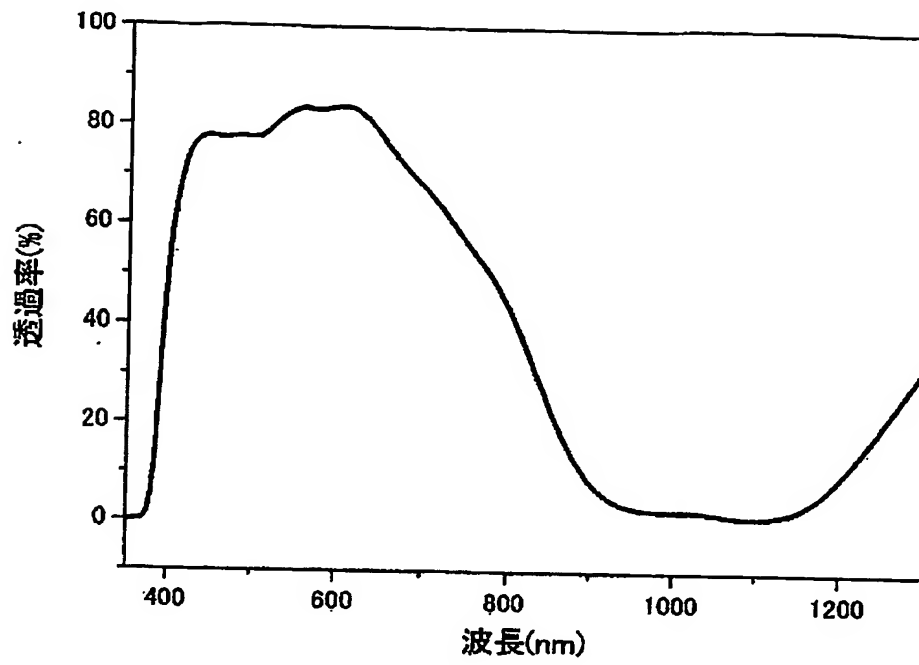
【図 1】

実施例 1 で作製した近赤外線遮断フィルターの光線透過率を示す図である。

【書類名】

図面

【図1】



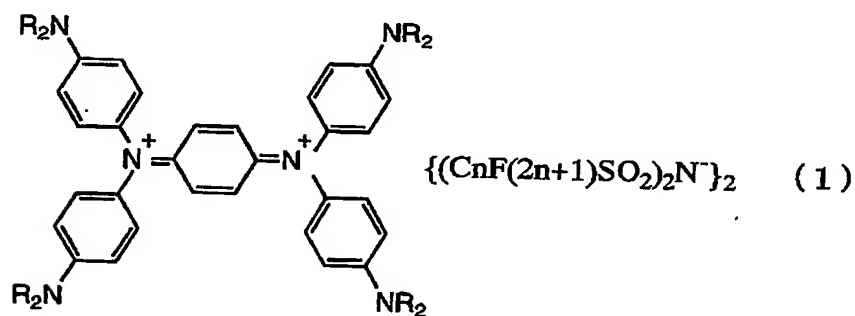


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐湿性に優れ、長期にわたって近赤外線吸収能力が低下しない近赤外線吸収色素及び該色素を含有してなる近赤外線遮断フィルターを提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される、パーフルオロアルカンスルホニルイミドをアニオン成分とするジイモニウム塩からなる近赤外線吸収色素であり、該色素を含有してなる近赤外線遮断フィルターである。



(式中、Rはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基またはフェニル基からなる群より選ばれる置換基であり、同一であっても異なってもよい。nは1～8の整数を表す。)

【選択図】 なし

特願 2002-339110

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000228349]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

氏 名

日本カーリット株式会社

2. 変更年月日

1994年 9月 9日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区神田和泉町1番地

氏 名

日本カーリット株式会社